

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/070997 A1

(51) 国際特許分類: C08G 64/02, 18/44

7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001039

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005)

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-014128 2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES,LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 正徳 (WATANABE, Masanori) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 河下 哲郎 (KAWASHITA, Tetsuro) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 森上 敦史 (MORIGAMI, Atsushi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 国村 勝 (KUNIMURA, Masaru) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 柏木 公一 (KASHIWAGI, Kouichi) [JP/JP]; 〒

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIQUID POLYETHER CARBONATE DIOL COMPOUND AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物及びそれから得られる熱可塑性ポリウレタン

(57) Abstract: Disclosed is a liquid polyether carbonate diol compound which is useful for producing a thermoplastic polyurethane which is excellent in weather resistance, flexibility and stretchability. Such a liquid polyether carbonate diol compound is a reaction product between (1) a carbonate compound and (2) a polyether diol compound having, in a molecule structure, a constitutional unit: -RO- (a) and another constitutional unit: -(CH₂)₂-O- (b) and/or -CH₂CH(CH₃)-O- (c) (wherein n and m representing respective average numbers of moles of the constitutional units (b) and (c) per 1 mole of the constitutional unit (a) satisfy 0 ≤ n ≤ 5, 0 ≤ m ≤ 5, and 1 < (n + m) ≤ 5).(57) 要約: 耐候性、柔軟性及び伸縮性に優れた熱可塑性ポリウレタンを製造するために有用な液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物は、(1) 炭酸エステル化合物と、(2) 分子構造中に、下記構造単位: -RO- (a) と、下記式で表される構造単位: -(CH₂)₂-O- (b) 及び/又は -CH₂CH(CH₃)-O- (c) とを有するポリエーテルジオール化合物との反応生成物 (但し、構造単位 (a) 1 モル当り、構造単位 (b) 及び (c) の平均モル数 n 及び m は、0 ≤ n ≤ 5、0 ≤ m ≤ 5 及び 1 < (n + m) ≤ 5 を満たす) である。

WO 2005/070997 A1

明 細 書

液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物及びそれから得られる熱可塑性ポリウレタン

技術分野

本発明は、液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物及びそれから得られる熱可塑性ポリウレタンに関するものである。本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物は、ポリウレタン、ポリエステル等の原料の他、高分子改質剤、高分子可塑剤などとして使用することができる。また本発明の熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性エラストマー、弾性繊維及び人工皮革などの原料として使用することができる。

背景技術

ポリウレタン及びポリエステル樹脂などの製造原料として使用されるポリオールは、従来、主として、ポリエーテルジオール及びポリエステルジオールから選ばれていたが、近年ポリカーボネートジオールが、耐熱性、耐加水分解性、耐候性などに優れた樹脂の原料として有効であることにより注目されている。しかし、ポリカーボネート系の樹脂は、剛性が高く伸びが小さいという欠点があるため、従来の樹脂（特にポリエーテル系）に比べて柔軟性に欠けることが指摘されており、また、得られる樹脂のガラス転移温度が高く、低温特性に劣ることも問題になっていた。この問題の解決のため、前記ポリオールとして、エーテル基を分子内に挿入したポリカーボネートジオール（即ち、ポリエーテルカーボネートジオール）を用いることが提案されている。

前記ポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分としては、例えば、ポリカーボネート連鎖を成分として含むジオール化合物と（特に 1, 6-ヘキサンジオールポリカーボネートグリコール）と、エチレンオキシド構造単位を有する化合物とを含む混合ジオール、或いは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキシド構造単位とを主成分として含むブロック共重合体などの高分子ジオール（特許文献 1）、並びに、

1, 6-ヘキサンジオールをエーテル化して得られるポリエーテルジオール（特許文献 2）、又はポリエーテルポリオール（例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等）と、多価アルコール（例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等）との混合物（特許文献 3）などが使用されている。

しかし、上記のようなポリエーテルジオールを使用して得られるポリエーテルカーボネートジオール化合物は、室温で徐々に固化するか、又は高粘稠液体で粘度が高いなどの特性を有し、取扱いにくいものであった。更に、それらのポリエーテルジオールのガラス転移温度が十分に低くないため、得られる樹脂の柔軟性及び／又は低温特性も満足できるものではなかった。

また、ポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分として、1, 6-ヘキサンジオールとエチレンオキシド及び／又は 1, 2-プロピレンオキシドとの反応によって得られるジオールも使用されている（特許文献 4）。このジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは低粘度の液体で取扱いは容易であり、このポリエーテルカーボネートジオールをジオール成分に持つポリウレタ

ンも低温特性の良好なものであったが、このポリエーテルジオールから製造されたポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンの伸び率は、実用上要求される高伸び率を、必ずしも満足させることができるものではなかった。

〔特許文献 1〕 特開昭 59-66577 号公報

〔特許文献 2〕 特開昭 63-305127 号公報

〔特許文献 3〕 特開平 2-255822 号公報

〔特許文献 4〕 特開 2002-256069 号公報

発明の開示

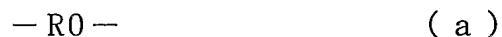
本発明の目的は、従来技術が有する前記問題を解決し、低粘度で、取扱いが容易であり、ガラス転移温度が低く、伸び率が高く、低温特性に優れ、柔軟性の高い熱可塑性ポリウレタン樹脂の原料として有用な液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物、及び、このジオール化合物から得られる熱可塑性ポリウレタンを提供することにある。

本発明の課題は、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物及びそれから得られる熱可塑性ポリウレタンによって達成される。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物は、

(1) 炭酸エステル化合物と、

(2) (A) 下記式 (a) により表される構造単位：



〔但し、式 (a) 中、R は、3～5 個の炭素原子を含む無置換直鎖アルキレン基、及び 3～5 個の炭素原子を含む直鎖状アルキレン主鎖と、この主鎖に結合しており、かつ 1～4 個の炭素原子を含む少なくとも 1 個のアルキル側鎖とからなる置換アルキレン基から選ば

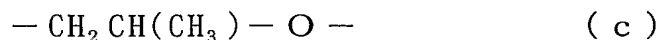
れた 1 種を表す。]

及び

(B) 下記式 (b) 及び (c) により表される構造単位：



及び



から選ばれた少なくとも 1 種を含むポリエーテルジオール化合物との反応生成物からなり、

前記ポリエーテルジオール化合物 (2) に含まれる式 (a) の構造単位 1 モル当りの、式 (b) の構造単位の平均モル数 n 及び式 (c) の構造単位の平均モル数 m は、それぞれ、互に独立に、 $0 \leq n \leq 5$ 及び $0 \leq m \leq 5$ を満足する正数であり、かつ式 (b) 及び (c) の構造単位の平均合計モル数 $n + m$ は、 $1 < (n + m) \leq 5$ を満足する正数であることを特徴とするものである。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の前記ポリエーテルジオール化合物において、式 (a) の構造単位 1 モル当りの、式 (c) の構造単位の平均モル数 m がゼロであることが好ましい。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物において、前記ポリエーテルジオール化合物が

(i) 1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール及び前記 3 種のジオール化合物のそれぞれのアルキレン基が、1 ~ 4 個の炭素原子を含む少なくとも 1 個のアルキル基により置換されている置換アルキレンジオール化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、

(ii) エチレンオキシド、及びプロピレンオキシドから選ばれた少なくとも 1 種と

の付加反応生成物から選ばれることが好ましい。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物において、前記ポリエーテルジオール化合物が、100～500の数平均分子量を有することが好ましい。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物において、前記ポリエーテルカーボネートジオール化合物の数平均分子量が、400～5000の範囲内にあることが好ましい。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物において、前記炭酸エステル化合物が、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、及びアルキルアリールカーボネートから選ばれることが好ましい。

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、前記本発明の少なくとも1種の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を含むジオール成分と、少なくとも1種のポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート成分と、鎖延長剤との付加反応生成物を含むことを特徴とするものである。

本発明の熱可塑性ポリウレタンにおいて、前記ポリイソシアネート化合物が、1，3－トリメチレンジイソシアネート、1，4－テトラメチレンジイソシアネート、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1，9－ノナメチレンジイソシアネート、1，10－デカメチレンジイソシアネート、1，4－シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2，2’－ジエチルエーテルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートービウレット体、p－フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソ

シアネート、キシリレンジイソシアネート、4，4'－ジフェニルジイソシアネート、1，5－ナフタレンジイソシアネート、4，4'－ジフェニルメタレンジイソシアネート、3，3－メチレンジトリレン－4，4'－ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、4，4'－ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、3，3'－ジクロロ－4，4'－ジフェニルメタレンジイソシアネート、及びトリイソシアネートフェニルチオホスフェートから選ばれることが好ましい。

本発明の熱可塑性ポリウレタンにおいて、前記鎖延長剤が、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，8－オクタンジオール、1，9－ノナンジオール、1，10－デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、3，3－ジメチロールヘプタン、1，4－シクロヘキサジオール、1，4－シクロヘキサジメタノール、1，4－ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、エチレンジアミン、1，2－プロピレンジアミン、1，6－ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、ビス（4－アミノシクロヘキシル）メタン、ピペラジン、メタ（又はパラ）キシリレンジアミン、2－エタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－フェニルジプロパノールアミン、ヒドロキシエチルスルファミド、ヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド、尿素、及び水から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

本発明において、用語「液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物」は、室温（約5℃～約30℃）において、液体であって、流動性を示すポリエーテルカーボネートジオール化合物群を表す。

本発明により、従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物及び該ジオールをジオール成分に持つ熱可塑性ポリウレタンを提供することが可能になる。即ち、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物は低粘度で取扱いが容易であり、このジオールをジオール成分として用いることにより、低温特性に優れ、柔軟性及び伸縮性（伸長性や変形回復性）の高い熱可塑性ポリウレタンを提供することができる。本発明の熱可塑性ポリウレタンは、このような優れた特性を有し、さらに耐熱性、耐加水分解性、耐候性などにも優れており、バランスのとれた特性を有するものであって、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などの原料として有用なものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物は、炭酸エステル化合物（１）と、ポリエーテルジオール化合物（２）との反応生成物からなるものである。

前記ポリエーテルジオール化合物（２）は、

（Ａ）下記式（ａ）により表される構造単位：



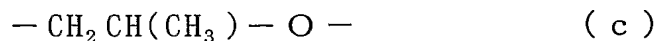
〔但し、式（ａ）中、Ｒは、３～５個の炭素原子を含む無置換直鎖アルキレン基、及び３～５個の炭素原子を含む直鎖状アルキレン主鎖と、この主鎖に結合しており、かつ１～４個の炭素原子を含む少なくとも１個の、好ましくは１～２個の、アルキル側鎖とからなる置換アルキレン基から選ばれた１種を表す。〕

及び

（Ｂ）下記式（ｂ）及び（ｃ）：



及び



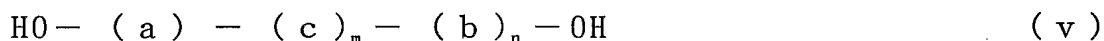
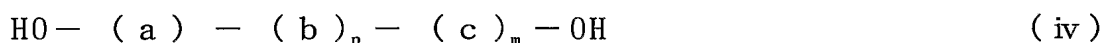
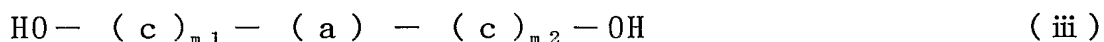
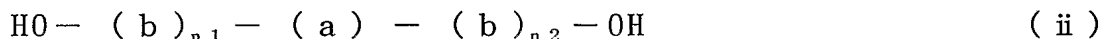
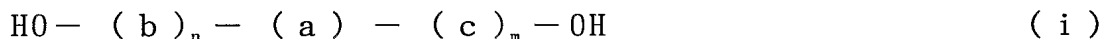
により表される構造単位の少なくとも1種を含むものであり、但し、前記ポリエーテルジオール化合物(2)に含まれる式(a)の構造単位1モル当りの、式(b)の構造単位の平均モル数 n 及び式(c)の構造単位の平均モル数 m は、それぞれ、互に独立に $0 \leq n$ 及び $m \leq 5$ 、好ましくは $1 < n$ 及び $m \leq 3$ 、を満足する正数であり、かつ式(b)及び(c)の構造単位の平均合計モル数 $n + m$ は、 $1 < (n + m) \leq 5$ 、好ましくは $1 < (n + m) \leq 3$ 、を満足する正数である。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の生成に用いられるポリエーテルジオール化合物は、前記式(a)により表される構造単位(A)と、式(b)により表される前記構造単位のみからなる構造単位(B)とを含んでなり、式(a)により表される構造単位1モル当りの、式(c)により表される構造単位(C)の含有量(平均モル数 m)がゼロであるものであってもよい。この場合において、構造単位(A)を表す式(a)中のRは、3～5個の炭素原子を含む無置換直鎖アルキル基又は、3～5個の炭素原子を含む直鎖状アルキレン主鎖と、この主鎖に結合しており、かつ1～4個の炭素原子を有する少なくとも1個の、好ましくは、1～2個の、アルキル側鎖とからなる置換アルキレン基を表し、またポリエーテルジオール化合物に含まれる式(a)の構造単位1モル当りの、式(b)により表される構造単位の平均モル数 n は $1 < n \leq 5$ 、好ましくは $1 < n \leq 3$ 、を満足するものである。

以下、構造単位(A)を構成する式(a)の構造単位を、構造単位(a)と記し、構造単位(B)を構成する式(b)及び式(c)の構造単位をそれぞれ構造単位(b)及び(c)と記す。

なお、本発明のポリエーテルカーボネートジオール化合物において、式（a）中のRにより表される炭素原子数3～5の無置換アルキレン基とは、プロピレン基（トリメチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基）、ペンチレン基（ペンタメチレン基）であり、置換アルキレン基中に置換基として含まれる炭素原子数1～4のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基などから選ばれる。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の生成に用いられる前記ポリエーテルジオール化合物、例えば、構造単位（a）と、構造単位（b）及び／又は（c）とを含んでなるものは、下記一般式（i）～（vii）で表される化合物を包含する。また、構造単位（a）と構造単位（b）及び／又は（c）とを含んでなるものとして、これら一般式において構造単位（b）又は（c）の部分に、構造単位（b）及び（c）を含むものなども挙げられる。



（式中、（a）、（b）及び（c）は、それぞれ、前記式（a）、（b）、（c）により表される構造単位を表し、n、mは前記と同様に定義されるものであり、n1、n2、m1及びm2は、n=n1+n2、m=m1+m2を満たす正数を表す。）

前記ポリエーテルジオール化合物は、例えば、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、

及び、これらの化合物のアルキレン基が炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されている置換ジオール化合物から選ばれた少なくとも一種のアルキレンジオールに、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させる方法により製造された付加反応生成物から選ぶことが好ましい。この製造方法は、例えば、特開平10-36499号公報及び特開平10-204171号公報などに記載されている。

即ち、本発明で使用されるポリエーテルジオール化合物は、例えば、反応器中に前記ジオール化合物の少なくとも 1 種と、塩基性アルカリ金属化合物（好ましくはアルカリ金属水酸化物等）を含む触媒とを入れ、この反応器中に、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを連続的に送入しながら、温度：80～150℃、圧力：49～490kPa（0.5～5 kg/cm²）で、前記ジオール化合物と前記アルキレンオキシドとを、所定の（n 及び m に対応する）分子量が得られるまで反応させ、反応生成物に、中和、脱水、乾燥、濾過などの後処理を施して製造される。前記後処理は、場合により、水洗、乾燥のみでもよく、また、触媒除去のための吸着及び／又は蒸留処理を組み合わせてもよい。

本発明において使用されるポリエーテルカーボネートジオール化合物の製造に用いられるアルキレンジオールとともに、6 個以上の、好ましくは、6 ～ 12 個の炭素原子を含む無置換アルキレンジオール、及び／又はアルキレン主鎖に上記と同数の炭素原子を含む、アルキル置換基を有する置換アルキレンジオールの 1 種以上が併用されてもよい。併用アルキレンジオールの量は、本発明において使用されるポリエーテルジオール化合物の製造に用いられるアルキレンジオール化合物のモル量の 50%（モル）以下であることが好ましい。併用アルキレンジオールは、このようなジオールとしては、1，6-ヘキサレンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オク

タンジオール、1，9－ノナンジオール、1，10－デカンジオール、1，12－ドデカンジオール、2－メチル－1，8－オクタンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオールを包含する。

本発明で使用するポリエーテルジオール化合物の数平均分子量は100～500であることが好ましく、更に好ましくは120～400である。そして、本発明で使用するポリエーテルジオール化合物の中では、構造単位（a）と構造単位（b）とを含んでなり、構造単位（c）を含有しない（ $m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である）ポリエーテルジオール化合物（例えば、前記一般式（ii）又は（vi）で表されるもの）を用いることが好ましい。即ち、本発明で使用するポリエーテルジオール化合物としては、構造単位（a）と構造単位（b）とを含んでなり、しかし構造単位（c）を含有しない（ $m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である）ポリエーテルジオール（例えば、前記一般式（ii）又は（vi）で表されるもの）で、数平均分子量が100～500であるものが好ましく、より好ましくは120～400の数平均分子量を有するものが用いられる。

また、本発明で使用するポリエーテルジオール化合物では、構造単位（a）において、Rが炭素数3～5の直鎖のアルキレン基であって置換基を有していないものが好ましく用いられ、その中でもRがトリメチレン基であるものが特に好ましい。

本発明で使用する炭素エステル化合物（1）としては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪族又は芳香族又は芳香脂肪族のカーボネート（炭酸エステル）が挙げられ、脂肪族カーボネートは環状であってもよい。具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ－n－ブチルカーボネート、ジイ

ソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが好ましく用いられる。

ポリエーテルジオール化合物（２）と炭酸エステル化合物（１）との反応は、ポリカーボネートジオールを製造する公知の方法に従って行うことができる。即ち、前記のポリエーテルジオール化合物（１）と炭酸エステル化合物（１）とを、エステル交換触媒の存在下、副生する脂肪族又は芳香族アルコールを連続的に系外に抜き出しながら、エステル交換反応させることにより、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を製造することができる。

このとき、ポリエーテルジオール化合物の使用量には、目的化合物を生成させることができる限り、格別の制限はないが、得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の分子主鎖の両末端のほぼ全数が水酸基となるように、炭酸エステル化合物に対して0.8～3.0倍モルであることが好ましく、より好ましくは、0.85～2.0倍モルであり、更に好ましくは0.9～1.5倍モルである。また、エステル交換触媒の使用量は、ポリエーテルジオール化合物の質量に対して1～5000ppmであることが好ましく、より好ましくは、10～1000ppmである。なお、炭酸エステル化合物は単独又は複数の混合物として使用できる。

前記エステル交換反応の条件には、目的化合物を生成させることができる限り、格別の制限はなく、例えば、目的化合物を効率よく生成させることができるように、大気圧下に110～200℃で1～24時間程度反応させ、次に減圧下に110～240℃（特に140～240℃）で0.1～20時間程度反応させ、更に同温度で、徐々に真空度を高めながら最終的に266.6kPa（20mmHg）以下の減圧下で、0.1～20時間程度反応させることが好ましい。また、副生アルコールを抜き出すため

には、反応器に蒸留塔を設けることが好ましく、更に不活性ガス（窒素、ヘリウム又はアルゴン等）の流通下で反応させてもよい。

前記エステル交換触媒には、それが前記エステル交換反応に有効な触媒化合物である限り、制限はない。エステル交換触媒は、例えば、四塩化チタン、テトラアルコキシチタン（テトラ－*n*－ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）などのチタン化合物及び金属スズ、水酸化スズ、塩化スズ、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（2－エチルヘキサノエート）などのスズ化合物の1種以上を含む触媒を用いることができる。これらの中では、テトラアルコキシチタン（テトラ－*n*－ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス（2－エチルヘキサノエート）が好ましいが、中でもテトラアルコキシチタン（テトラ－*n*－ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等）を用いることが特に好ましい。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の数平均分子量は400～5000の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは500～3000程度である。このため、反応生成物の水酸基価（分子量）が目標範囲から外れる場合、即ち、その数平均分子量が400未満の場合は、減圧下で更にポリエーテルジオール化合物を留出させながら反応させ、その数平均分子量が5000より大きい場合は、ポリエーテルジオール化合物を添加して更にエステル交換反応させるなど、公知の方法によって分子量を調整することが好ましい。また、必要であれば、分子量を調整した後、得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物中に残存するエステル交換触媒を、リン系化合物（リン酸、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等）で不活性化しておくことが好ましい。上記のようにして、本発明の液状ポリエ

ーテルカーボネートジオール化合物を得ることができる。

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物では、構造単位 (a) 及び構造単位 (b) のみを含み構造単位 (c) を含有しない ($m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である) ポリエーテルジオール化合物と、炭酸エステル化合物とを反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物が特に好ましい。更に、構造単位 (a) は、式 (a) 中の R が直鎖のアルキレン基であるものが好ましく、中でもトリメチレン基であるものが特に好ましい。即ち、本発明では、構造単位 (a) (R はトリメチレン基である) と構造単位 (b) とを含んでなり、しかし構造単位 (c) を含有しない ($m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である) ポリエーテルジオールをジオール成分として含むもの、即ち、このポリエーテルジオール化合物と炭酸エステル化合物とを反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールであり、その数平均分子量は 400~5000 であることが好ましく、より好ましくは 500~3000 である。なお、この場合、ポリエーテルジオール化合物としては、前記のように好適な数平均分子量 100~500 を有するものが好ましく使用される。

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物をジオール成分として使用し、その少なくとも 1 種と、少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、鎖延長剤とを反応 (ポリウレタン化反応) させることによって得られるものである。

本発明で使用される前記ポリイソシアネート化合物は、脂肪族 (脂環族を含む) 又は芳香族ジイソシアネートなどの各種ポリイソシアネートから選ぶことができる。前記脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソ

シアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 9-ノナメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート-ビウレット体等を用いることが好ましい。

また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、p-フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、4, 4'-ジフェニルトリフェニルメタントリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオホスフェート等を用いることができる。更にトリフェニルメタントリイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオホスフェート等もポリイソシアネート化合物として用いることができる。

前記ポリイソシアネート化合物の中では、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが好ましく用いられ、中でも4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましく用いられる。前記ポリイソシソシアネート化合物は単一種で使用してもよ

く複数種の混合物として使用してもよい。

本発明で使用される鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも2個有する低分子化合物を用いることが好ましく、このような化合物には、ポリオール、及びポリアミン等が好ましく用いられる。鎖延長剤用化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の脂肪族ジオール（脂環族を含む）類、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ピペラジン、メタ（又はパラ）キシリレンジアミン等の脂肪族又は芳香族ジアミン類、更に、2-エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等の脂肪族又は芳香族アミノアルコール類、ヒドロキシエチルスルファミド、ヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド等のヒドロキシアルキルスルファミド類、尿素、及び水などを用いることができる。前記鎖延長剤用化合物の中では、1,4-ブタンジオール、2-エタノールアミン、1,2-プロピレンジアミンを用いることが特に好ましい。鎖延長剤は単一種からなるものであってもよく、或は複数種の混合物であってもよい。

ポリウレタン化反応において、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物は、脂肪族ジオール（脂環族を含む）とカーボネ

ート化合物から製造される少なくとも1種の脂肪族ポリカーボネートジオールと併用されてもよい。前記脂肪族ポリカーボネートジオールは、単独でも複数でも使用でき、その併用量は、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物と同量（質量）以下であることが好ましい。

前記併用脂肪族ポリカーボネートジオールの製造に用いられる脂環式ジオール化合物としては、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルー1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これら脂肪族ジオールと反応させるカーボネート化合物には、前記と同様のものが使用される。

ポリウレタン化反応は、無溶剤下で行われてもよく、或は、イソシアネート基に対して不活性な溶剤の存在下でも行うことができる。溶剤不存在下の反応の場合には、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物に鎖延長剤を混合し、これにポリイソシアネート化合物を混合して、反応混合物の全量を一度に反応させるか、或は、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、これに鎖延長剤を混合して反応させてもよく、或は、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物と鎖延長剤とを混合し、これにポリイソシアネート化合物の全使用量の一部分を混合し反応させて、水酸基を有するプレポリマーを調製し、これに残余のポリイソシアネート化合物を混合し反応させてもよい。無

溶剤反応の場合の好ましい反応温度は、80～150℃である。プレポリマーを経由する場合、低分子量のプレポリマーが得られるので、これを加熱して高分子量化する。

溶剤存在下の反応の場合、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を溶剤に溶解し、これに鎖延長剤を混合した後、これにポリイソシアネート化合物を混合して混合物の全量を一度に反応させる方法、或は、前記液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を溶剤に溶解し、これにポリイソシアネート化合物を混合し反応させて、イソシアネート基を有するプレポリマーを調製し、これに鎖延長剤を混合・反応させる方法、或は、前記液状ポリエーテルカーボネートジオールを溶剤に溶解し、これに鎖延長剤とポリイソシアネート化合物の一部を混合して反応させて、水酸基を有するプレポリマーを調製した後、更に残余のポリイソシアネート化合物を混合し反応させることによって、ポリウレタン化反応を行う方法を用いることができる。溶剤存在下の製造方法の好ましい反応温度は、20～100℃である。溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを用いることが好ましい。

前記ポリウレタン化反応において、液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物と鎖延長剤との使用量の割合は、一般的には、前者1モルに対して後者が0.1～10モルの範囲であることが好ましい。これらの使用量は目的とする熱可塑性ポリウレタンの物性により適宜設定される。また、ポリイソシアネート化合物の使用量は、液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物と鎖延長剤との合計量とほぼ等モルであることが好ましい。具体的には、液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物及び鎖延長剤に含まれる活性水素の合計量の、イソシアネート基量に対する当量比が1 : 0.8～1 : 1.2

に、より好ましくは 1 : 0.95 ~ 1 : 1.05 になるように鎖延長剤を使用することが好ましい。なお、ポリウレタン化反応においては、反応促進のため、公知のアミン系又はスズ系の触媒を使用してもよい。

このようにして得られる本発明の熱可塑性ポリウレタンの分子末端は、水酸基及びイソシアネート基のいずれであってもよい。そして、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも 2 個有する化合物、或はイソシアネート基を少なくとも 2 個有する化合物と更に反応させることによって、高分子量化又は網状化することができる。また、本発明の熱可塑性ポリウレタンをウレタン結合及び／又はウレア結合を有する化合物、或はイソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも 3 個有する化合物と反応させることによって、それに架橋構造を導入することもできる。更に、本発明の熱可塑性ポリウレタンには、本発明の効果を損なわない範囲で公知の各種添加剤を添加・混合されていても差し支えない。

実施例

本発明を下記実施例及び比較例によりさらに説明する。

(I) ポリエーテルジオール化合物及び液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の物性は、下記の方法により測定した。

1. 水酸基価 (OH 価 (mgKOH / g)) : JIS-K1557 に準拠して供試試料を分析し、下記式により算出した。

$$\text{OH 価 (mgKOH / g)} = 28.05 (B - A) f / S$$

[但し、式中、S は試料採取量 (g)、A は試料の滴定に要した 0.5N 水酸化カリウム溶液の量 (ml)、B は空試験に要した 0.5N 水酸化カリウム溶液の量 (ml)、f は 0.5N 水酸化カリウム溶液のファ

クターを表す。]

2. 数平均分子量 (M_n) : 下記式により算出した。

$$M_n = 112200 / \text{OH価}$$

3. 平均付加モル数 (n , m) : 下記式により、エチレンオキシドの平均付加モル数 (n) 及びプロピレンオキシドの平均付加モル数 (m) を算出した。

$$M_n = 44n + 58m + 14x + 34$$

[但し、式中、 M_n は数平均分子量を、 x は構造単位 (a) におけるR中のメチレン基の数を表す。]

4. 酸価 (mgKOH / g) : 下記式により算出した。

$$\text{酸価} (\text{mgKOH} / \text{g}) = 5.61 (C - D) f' / S'$$

[但し、式中、 S' は試料採取量 (g)、 C は試料の滴定に要した0.1N水酸化カリウム溶液の量 (ml)、 D は空試験に要した0.1N水酸化カリウム溶液の量 (ml)、 f' は0.1N水酸化カリウム溶液のファクターを表す。]

5. ガラス転移温度 (T_g ($^{\circ}\text{C}$)) : 示差走査熱量計 (島津製作所製; DSC-50) を用いて、窒素ガス雰囲気中、昇温速度 $10^{\circ}\text{C} / \text{分}$ の条件で測定した。

6. 粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{sec}$) : E型回転粘度計 (東京計器製) を用い、温度 75°C において測定した。

(II) 熱可塑性ポリウレタンの物性は下記の方法によって測定した。

1. 引張特性 : JIS-K7311に従い、引張試験機 (オリエンテック製; テンシロンUCT-5T) を用いて、 23°C 、50%RHにおいて測定し、初期弾性率、引張応力 (100%、200%、300%伸びでの値)、引張強さ、及び破断伸びを算出した。

2. ガラス転移温度 (T_g) : 動的粘弾性測定装置 (レオメトリ

クス製；RSA II）を用い、周波数 1 Hz、歪み量 0.05%、-100～200℃の温度範囲で引張モードにより動的弾性を測定した。損失弾性率のピーク温度を求め、 T_g とした。

3．永久伸び：JIS-K7311に従い、引張試験機（オリエンテック製；テンシロンUCT-5T）を用いて、23℃、50%RHにおいて、試験片を破断伸びの 1 / 2 に伸長させて10分間保持した。次に、跳ね返させることなく急激に収縮させた後（リターン速度500mm/分）、試験片をチャックから取り外して10分間放置し、標線間の長さ L （但し、伸長前の長さを L_0 とする）を測定し、下記式から算出した。但し、 L_0 を 20mm に設定した。

$$\text{永久伸び (\%)} = (L - L_0) \times 100 / L_0$$

4．ヒステリシス損失率：引張試験機（オリエンテック製；テンシロンUCT-5T）を用いて、23℃、50%RHにおいて、5 mm×100mmの短冊型試験片をチャック間距離40mmとして引張速度10mm/分で150%まで伸長させ、直ちに同速度で収縮させて測定し、下記式から算出した。

$$\text{ヒステリシス損失率 (\%)} = (\text{伸長～収縮曲線によって囲まれた部分の面積}) \times 100 / (\text{最初の応力～歪み曲線によって囲まれた部分の面積})$$

5．耐候性：JIS-K7350-4に従って、試験片をサンシャインウェザーメーター（スガ試験機製；サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターWEL-SUN-HC-H）に設置し、アーク電圧50V、アーク電流60A、ブラックパネル温度63℃、相対湿度50%においてオープンフレームカーボンアークランプに100時間暴露した。この間、水噴霧時間12分、水噴霧停止時間48分を1つのサイクルとして100サイクルの水噴霧処理を行った。試験終了後、試験後の試験片の引張り強さ及び破断伸びの、試験前のそれぞれの物性値に対する比を

、保持率として算出した。

実施例 1

〔ポリエーテルジオール化合物の製造〕

ポリエーテルジオール（I）（1，3－プロパンジオール 1 モルに対して平均 1.27モルのエチレンオキシドを付加させたもの）を開平 10－36499号公報記載の方法により調製した。このポリエーテルジオール（I）の物性を表 1 に示す。

〔液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物の製造〕

攪拌機、温度計、蒸留塔（分留管、還流ヘッド、コンデンサーを塔頂部に備える）を設置した内容積 1 L（リットル）のガラス製反応器に、前記ポリエーテルジオール（I） 304 g（2.30モル）、ジメチルカーボネート（宇部興産製） 226 g（2.51モル）、及びテトラ－n－ブトキシチタン 0.0790 g（0.232ミリモル）を仕込み、還流下、温度 160℃に 2 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて 190℃まで徐々に昇温させ、その後、温度を 190℃に保ったまま、40kPa（300mmHg）で 0.5時間、更に 13.3kPa（100mmHg）で 3 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、253～26.7Pa（1.9～0.2mmHg）で 4.5時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価 50.6mgKOH/g の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を調製した。

このポリエーテルカーボネートジオール化合物にポリエーテルジオール（I） 2.11 g（0.0160モル）を加えて、185℃、26.7kPa（200mmHg）で 2 時間攪拌して分子量調整した後、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを更に加えて、130℃、13.3kPa（100mmHg）で 2 時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（A）の物性を表 2 に示す。

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

攪拌機、温度計、冷却管を装着した内容積 1 L のガラス製反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) 50 g (0.0261 モル) と 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 13.05 g (0.0522 モル) をジメチルホルムアミド 112 g に 60℃ で完全に溶解させ、80℃ で 2 時間反応させた。続いて、この溶液に n - ブチルアミン 0.187 g (0.0026 モル) とジメチルホルムアミド 20 g を加え、室温で 1.4 時間反応させた。次いで、反応液に 1, 2 - プロピレンジアミン 1.84 g (0.0249 モル) とジメチルホルムアミド 20 g を加えて 3℃ で 5 分反応させ、両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを調製した。

このプレポリマー溶液の温度を室温に設定してポリウレタン化反応を更に進行させた。反応の進行と共に溶液粘度が上昇するので、E 型粘度計を用いて 1 時間毎に粘度を測定し、粘度上昇がほぼ見られなくなった 4.5 時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は 40℃ において 51.2 Pa · sec であった。得られた溶液 (熱可塑性ポリウレタン溶液) を 60℃ に加熱した後、離型性のあるガラス版にキャストし、70℃ で 1 時間、次いで 120℃ で 2 時間熱処理して厚さ : 約 200 μ m の熱可塑性ポリウレタンフィルムを調製した。このフィルムの物性を表 3 及び 4 に示す。

実施例 2

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (A) 60 g (0.0313 モル) と 1, 4 - ブタンジオール 3.384 g (0.0375 モル) をジメチルホルムアミド 188 g に 60℃ で完全に溶解させた。この溶液約 1 g を注射器で抜き出して、カールフィッシャー水分測定装置に供して水分含有量を測定し、前記液状ポリエー

テルカーボネートジオール、1，4－ブタンジオール及び水分の合計モル数に等しくなるように、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート17.22 g（0.0688モル）をこの溶液に加えた。次いで、温度を80℃に設定して加熱・反応を開始し、粘度上昇がほぼ見られなくなった9時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において44.0Pa・secであった。実施例1と同様にして熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。その結果を表3に示す。

実施例 3

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例2において、1，4－ブタンジオール使用量を5.077 g（0.0563モル）、ジメチルホルムアミド使用量を201 gにそれぞれ変更し、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート使用量を液状ポリエーテルカーボネートジオール、1，4－ブタンジオール及び水分の合計モル数に等しくなるように21.92 g（0.0876モル）に変更したことを除き、その他は実施例2と同様に反応を行った。溶液の最終粘度は40℃において45.1Pa・secであった。得られた熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例 4

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（Ⅱ）（1，5－ペンタンジオール1モルに対して平均1.02モルのエチレンオキシドを付加させたもの）を、実施例1と同様の方法により調製した。このポリエーテルジオール（Ⅱ）の物性を表1に示す。

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例1において、ポリエーテルジオールを前記ポリエーテルジオール（Ⅱ）343 g（2.30モル）に変更したほかは、実施例1と同

様に反応を行って水酸基価47.2mgKOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を調製した。このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール（II）3.68g（0.023モル）を加えて、実施例1と同様にして分子量を調整し、更に実施例1と同様にして触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（B）の物性を表2に示す。

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール（B）50g（0.0254モル）と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.50g（0.0500モル）をジメチルホルムアミド110gに60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。この溶液にn-ブチルアミン0.180g（0.0025モル）とジメチルホルムアミド20gを加え、室温で1.4時間反応させた。次いで、1,2-プロピレンジアミン1.79g（0.0242モル）とジメチルホルムアミド20gを加え、3℃で5分反応させて両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを調製した。

このプレポリマー溶液の温度を室温に設定した後、実施例1と同様に更に反応を行って粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において42.0Pa・secであった。実施例1と同様にして得られた熱可塑性ポリウレタンフィルム物の物性を測定した。その結果を表3に示す。

実施例5

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール（B）50g（0.0254モル）と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.70g（0.0508モル）をジメチルホルムアミド130gに60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。この溶液に

2-エタノールアミン1.55 g (0.0254モル) とジメチルホルムアミド20 g を加え、室温で2.1時間反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを調製した。

このプレポリマー溶液を室温で20分放置した後、温度を80℃に設定し、実施例2と同様に更に反応を行って粘度上昇がほぼ見られなくなった10時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において38.0Pa・secであった。実施例1と同様にして得られた熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。その結果を表3に示す。

比較例 1

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール (Ⅲ) (1, 6-ヘキサンジオール 1 モルに対して平均1.27モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を、実施例1と同様の方法により調製した。ポリエーテルジオール (Ⅲ) の物性を表1に示す。

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例1において、ポリエーテルジオールを前記ポリエーテルジオール (Ⅲ) 400 g (2.30モル) に変更し、その他は、実施例1と同様に反応を行って水酸基価47.2mgKOH/g の液状ポリエーテルカーボネートジオールを調製した。このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール (Ⅲ) 4.00 g (0.023モル) を加えて、実施例1と同様にして分子量を調整し、更に実施例1と同様にして触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (C) の物性を表2に示す。

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール (C) 50 g (0.0251モル) と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.56 g (0.0502モル) をジメチルホルムアミド110

g に60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。この溶液に n-ブチルアミン0.180 g (0.0025モル) とジメチルホルムアミド20 g を加え、室温で1.4時間反応させた。これに、1, 2-プロピレンジアミン1.76 g (0.0238モル) とジメチルホルムアミド20 g を加え、3℃で5分反応させて両末端に水酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを調製した。

このプレポリマー溶液を室温に設定した後、実施例1と同様にして更に反応を進行させて粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において43.9Pa・secであった。実施例1と同様にして得られた熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。その結果を表3及び4に示す。

比較例 2

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール(C) 50 g (0.0251モル) と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.57 g (0.0503モル) をジメチルホルムアミド139 g に60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応させた。この溶液に2-エタノールアミン1.53 g (0.0251モル) とジメチルホルムアミド20 g を加え、室温で2.1時間反応させて両末端に水酸基を有するプレポリマーを調製した。

このプレポリマー溶液を室温で20分放置した後、温度を80℃に設定し、実施例2と同様に更に反応を行って粘度上昇がほぼ見られなくなった10時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において36.1Pa・secであった。実施例1と同様にして得られた熱可塑性ポリウレタンフィルムの物性を測定した。その結果を表3に示す。

比較例 3

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（IV）（1，6－ヘキサンジオール1モルに対して平均1.76モルのプロピレンオキシドを付加させたもの）を実施例1と同様の方法により調製した。ポリエーテルジオール（IV）の物性を表1に示す。

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例1と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール（IV）440g（2.00モル）、ジメチルカーボネート185g（2.06モル）及びテトラ－n－ブトキシチタン0.0881g（0.259ミリモル）を仕込み、還流下、160℃で3時間保持した。メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、13時間かけて190℃まで徐々に昇温させ（途中10時間の時点で触媒0.0881g（0.259ミリモル）を追加し）、その後、温度を190℃に保ったまま13.3kPa（100mmHg）で3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、587～493kPa（4.4～3.7mmHg）で11時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させ、水酸基価56.6mgKOH／gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得て実施例1と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（D）の物性を表2に示す。

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例1と同様の反応器中で、液状ポリエーテルカーボネートジオール（D）60g（0.0297モル）、1，4－ブタンジオール5.35g（0.0594モル）、テトラ－n－ブトキシチタン0.017g（0.050ミリモル）をジメチルホルムアミド204gに60℃で完全に溶解させ、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート25.43g（0.1016モル）を実施例2と同様にして前記溶液に加えた。次いで、実施例2と同様に反応を行って粘度上昇がほぼ見られなくなった7時間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において4.4Pa・secであった

。実施例 1 と同様にして、得られた熱可塑性ポリウレタンフィルム
の物性を測定した。その結果を表 3 に示す。

比較例 4

〔熱可塑性ポリウレタンの製造〕

実施例 1 と同様の反応器中で、ポリテトラメチレングリコール（
保土谷化学製；分子量1989）50 g（0.0251モル）と4，4′-ジフ
ェニルメタンジイソシアネート12.56 g（0.0502モル）をジメチル
ホルムアミド110 gに60℃で完全に溶解させ、80℃で2時間反応さ
せた。この溶液にn-ブチルアミン0.180 g（0.0025モル）とジメ
チルホルムアミド20 gを加え、室温で1.4時間反応させた。この反
応溶液に、1，2-プロピレンジアミン1.76 g（0.0238モル）とジ
メチルホルムアミド20 gを加え、3℃で5分反応させて両末端に水
酸基とイソシアネート基をそれぞれ有するプレポリマーを調製した
。

このプレポリマー溶液の温度を室温に設定した後、実施例 1 と同
様に更に反応を進行させて粘度上昇がほぼ見られなくなった4.5時
間後に反応を停止した。溶液の最終粘度は40℃において39.4Pa・se
cであった。実施例 1 と同様にして、得られた熱可塑性ポリウレタ
ンフィルムの物性を測定した。その結果を表 3 及び 4 に示す。

〔表 1〕

	ポリエーテルジオール					
	記号	構造単位	n, m	Mn	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)
実施例 1	I	(a1)、(b)	(n) 1.27	132	850	0.036
実施例 4	II	(a2)、(b)	(n) 1.02	149	753	0.027
比較例 1	III	(a3)、(b)	(n) 1.27	174	644	0.007
比較例 3	IV	(a3)、(c)	(m) 1.76	220	510	0.158

〔註〕 構造単位：(a1)－(CH₂)₃O－、(a2)－(CH₂)₅O－、
 (a3)－(CH₂)₆O－、(b)－(CH₂)₂O－、
 (c)－CH(CH₃)CH₂O－

n：構造単位(a) 1 モルに対する構造単位(b)の平均モル数

m：構造単位(a) 1 モルに対する構造単位(c)の平均モル数

〔表 2〕

	ポリ エーテル ジオール	ポリエーテルカーボネートジオール					
		記号	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	Tg (°C)	粘度 (Pa・sec)
実施例 1	I	A	58.6	0.031	1915	-52.1	0.924
実施例 4	II	B	57.0	0.020	1968	-54.7	0.552
比較例 1	III	C	56.3	0.032	1991	-62.4	0.658
比較例 3	IV	D	55.5	0.132	2021	-56.0	0.404

〔表 3〕

	組成(*)			物 性									
	PECD	MDI	鎖延長剤	Tg (°C)	融点 (°C)	初期 弾性率 (MPa)	引張応力			引張 強さ (MPa)	破断 伸び (%)	永久 伸び (%)	ヒステリシス 損失率 (%)
							100% 応力 (MPa)	200% 応力 (MPa)	300% 応力 (MPa)				
実施例 1	A;1	2	PD;1	-34	—	9.3	4.7	6.3	8.1	21.4	813	19	59
実施例 2	A;1	2.2	BD;1.2	-23	—	4.6	1.7	2.1	2.8	18.8	1070	12	69
実施例 3	A;1	2.8	BD;1.8	-20	—	8.5	3.3	4.7	6.4	29.3	839	15	69
実施例 4	B;1	2	PD;1	-38	—	9.3	4.8	6.0	7.5	22.3	769	17	60
実施例 5	B;1	2	EA;1	-32	—	3.0	1.1	1.8	2.4	15.1	892	15	77
比較例 1	C;1	2	PD;1	-46	—	7.0	5.1	7.0	9.2	45.7	640	10	60
比較例 2	C;1	2	EA;1	-27	—	3.4	2.2	3.2	4.6	29.1	640	12	43
比較例 3	D;1	3	BD;2	-21	—	8.2	4.0	6.1	8.8	25.4	563	16	67
比較例 4	T;1	2	PD;1	-82	4	6.6	3.8	5.5	8.3	50.5	729	5	60

〔註〕 (*) 数字はモル比を表す。

PECD : ポリエーテルカーボネートジオール

T : ポリテトラメチレングリコール

MDI : 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート

PD : 1, 2 -プロピレンジアミン

〔表 4〕

	物 性（耐候性）	
	引張り強さ保持率 （％）	破断伸び保持率 （％）
実施例 1	70	50
比較例 1	65	25
比較例 4	12	5

上記実施例及び比較例に見られるように、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、同一分子量で比較した場合、従来のものに匹敵する程度に低い粘度及び低いガラス転移温度を有し、これを用いて得られた熱可塑性ポリウレタンは従来のものと同程度に低いガラス転移温度を有し、それと同時に破断伸びが明らかに大きく、ポリエーテルジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンの柔軟性及び伸縮性を十分に満足している。また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールから得られた熱可塑性ポリウレタンは、従来のポリエーテルジオール化合物から得られた熱可塑性ポリウレタンに比べて非常に良好な耐候性を有している。

産業上の利用可能性

本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、ポリウレタン、ポリエステル等の製造原料として有用なものであり、さらに、高分子改質剤、高分子可塑剤などとして使用することができる。また、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、人工皮革などの製造原料として有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. (1) 炭酸エステル化合物と、
 (2) (A) 下記式 (a) により表される構造単位：



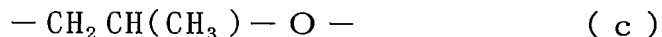
[但し、式 (a) 中、R は、3 ～ 5 個の炭素原子を含む無置換直鎖アルキレン基、及び 3 ～ 5 個の炭素原子を含む直鎖状アルキレン主鎖と、この主鎖に結合しており、かつ 1 ～ 4 個の炭素原子を含む少なくとも 1 個のアルキル側鎖とからなる置換アルキレン基から選ばれた 1 種を表す。]

及び

- (B) 下記式 (b) 及び (c) により表される構造単位：



及び



から選ばれた少なくとも 1 種を含むポリエーテルジオール化合物との反応生成物からなり、

前記ポリエーテルジオール化合物 (2) に含まれる式 (a) の構造単位 1 モル当りの、式 (b) の構造単位の平均モル数 n 及び式 (c) の構造単位の平均モル数 m は、それぞれ、互に独立に、 $0 \leq n \leq 5$ 及び $0 \leq m \leq 5$ を満足する正数であり、かつ式 (b) 及び (c) の構造単位の平均合計モル数 $n + m$ は、 $1 < (n + m) \leq 5$ を満足する正数であることを特徴とする液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物。

2. 前記ポリエーテルジオール化合物において、式 (a) の構造単位 1 モル当りの、式 (c) の構造単位の平均モル数 m がゼロである、請求項 1 に記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物。

物。

3. 前記ポリエーテルジオール化合物が

(i) 1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール及び前記3種のジオール化合物のそれぞれのアルキレン基が、1～4個の炭素原子を含む少なくとも1個のアルキル基により置換されている置換アルキレンジオール化合物から選ばれた少なくとも1種と、

(ii) エチレンオキシド、及びプロピレンオキシドから選ばれた少なくとも1種と

の付加反応生成物から選ばれる、請求の範囲第1または2項に記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物。

4. 前記ポリエーテルジオール化合物が、100～500の数平均分子量を有する、請求項1又は2に記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物。

5. 前記ポリエーテルカーボネートジオール化合物の数平均分子量が、400～5000の範囲内にある、請求項1又は2に記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物。

6. 前記炭酸エステル化合物が、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、及びアルキルアリールカーボネートから選ばれる、請求項1又は2に記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物。

7. 請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載の少なくとも1種の液状ポリエーテルカーボネートジオール化合物を含むジオール成分と、少なくとも1種のポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート成分と、鎖延長剤との付加反応生成物を含むことを特徴とする熱可塑性ポリウレタン。

8. 前記ポリイソシアネート化合物が、1, 3-トリメチレンジ

イソシアネート、1，4-テトラメチレンジイソシアート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1，9-ノナメチレンジイソシアネート、1，10-デカメチレンジイソシアネート、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2，2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート-ビウレット体、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3，3-メチレンジトリレン-4，4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、4，4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、3，3'-ジクロロ-4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びトリイソシアネートフェニルチオホスフェートから選ばれる、請求項7に記載の熱可塑性ポリウレタン。

9. 前記鎖延長剤が、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、3，3-ジメチロールヘプタン、1，4-シクロヘキサジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、1，4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、エチレンジアミン、1，2-プロピ

レンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ピペラジン、メタ(又はパラ)キシリレンジアミン、2-エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン、ヒドロキシエチルスルファミド、ヒドロキシエチルアミノエチルスルファミド、尿素、及び水から選ばれる1種以上を含む、請求項7に記載の熱可塑性ポリウレタン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G64/02, C08G18/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G18/44, C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1219655 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 03 July, 2002 (03.07.02), Claim 1 & JP 2002-256069 A Claim 1; Par. No. [0001] & US 2002/123595 A1	1-9
A	EP 358555 A2 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 14 March, 1990 (14.03.90), Page 3, lines 44 to 46; page 3, lines 56 to 60; Claims 1, 7 & JP 2-255822 A page 1, lower left column, lines 5 to 19; page 2, lower right column, line 16 to page 3, upper left column, line 4; page 3, upper right column, lines 6 to 16 & US 5100999 A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2005 (16.02.05)Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 64/02、C08G 18/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 18/44、C08G 64/00- 64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1219655 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2002.07.03、請求項1 & JP 2002-256069 A、【請求項1】、段落【0001】& US 2002/123595 A1	1-9
A	EP 358555 A2 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 1990.03.14、第3頁第44-46行、第3頁第56-60行、請求項1、請求項7 & JP 2-255822 A、第1頁左下欄第5-19行、第2頁右下欄第16行-第3頁左上欄第4行、第3頁右上欄第6-16	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 日頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.02.2005

国際調査報告の発送日

08.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	行&US 5100999 A1	